

PATENT
8013-1006

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Masaru KURAMOTO et al. Conf.:
Appl. No.: **NEW** Group:
Filed: March 7, 2002 Examiner:
For: GROUP III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR CRYSTAL STRUCTURE
AND METHOD OF EPITAXIAL GROWTH OF THE SAME AS WELL AS
SEMICONDUCTOR DEVICE INCLUDING THE SAME

1040 U.S. PRO
10/091437
03/07/02

CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

March 7, 2002

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the
priority filing date of the following application(s) for the
above-entitled U.S. application under the provisions of 35
U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-063688	March 7, 2001

Certified copy(ies) of the above-noted application(s)
is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

Benoit Castel

Benoit Castel, Reg. No. 35,041

745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone (703) 521-2297

BC/ia

Attachment(s): 1 Certified Copy(ies)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1040 U.S. PTO
10/091437
03/07/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-063688

出 願 人

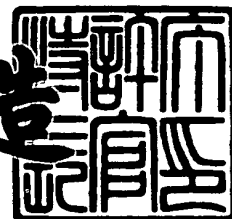
Applicant(s):

日本電気株式会社

2001年10月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3094732

【書類名】 特許願

【整理番号】 33409817

【提出日】 平成13年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 倉本 大

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 砂川 晴夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088328

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 金田 暢之

 【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

 【識別番号】 100106297

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

 【識別番号】 100106138

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物半導体の成長方法、III族窒化物半導体膜およびそれを用いた半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、開口部を有するマスクを形成した後、前記開口部を成長領域としてファセット構造を形成させながら前記基材上にIII族窒化物半導体をエピタキシャル成長させる方法であって、前記マスクの厚みおよび開口幅が下記式（1）

$$h \geq (w/2) \tan \theta \quad (1)$$

（但し、 θ はファセット構造の側面と基材表面のなす角、 h はマスクの厚み、 w は、基材表面およびファセット構造の側面と垂直な平面内におけるマスク開口幅とする。）

を満たすことを特徴とするIII族窒化物半導体の成長方法。

【請求項2】 請求項1に記載のIII族窒化物半導体の成長方法において、前記III族窒化物半導体が、GaN、AlGaNまたはInAlGaNであることを特徴とするIII族窒化物半導体の成長方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載のIII族窒化物半導体の成長方法において、前記開口部をストライプ形状とすることを特徴とするIII族窒化物半導体の成長方法。

【請求項4】 請求項3に記載のIII族窒化物半導体の成長方法において、前記開口部のストライプ方向が、前記III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[11-20]$ 方向または該方向から 10 度以内のずれ角をなす方向であることを特徴とするIII族窒化物半導体の成長方法。

【請求項5】 請求項3に記載のIII族窒化物半導体の成長方法において、前記開口部のストライプ方向が、前記III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[1-100]$ 方向または該方向から 10 度以内のずれ角をなす方向であることを特徴とするIII族窒化物半導体の成長方法。

【請求項6】 請求項1乃至5いずれかに記載のIII族窒化物半導体の成長方法であって、マスクの厚み h が $3 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするIII族窒化

物半導体の成長方法。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の III 族窒化物半導体の成長方法により得られる III 族窒化物半導体膜。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の III 族窒化物半導体の成長方法により III 族窒化物半導体膜を形成した後、前記基材を除去することにより得られる III 族窒化物半導体膜。

【請求項 9】 ツイスト角が 5 0 秒以下であることを特徴とする III 族窒化物半導体膜。

【請求項 1 0】 チルト角が 1 0 0 秒以下であることを特徴とする III 族窒化物半導体膜。

【請求項 1 1】 ツイスト角が 5 0 秒以下であり、チルト角が 1 0 0 秒以下であることを特徴とする III 族窒化物半導体膜。

【請求項 1 2】 請求項 9 乃至 1 1 いずれかに記載の III 族窒化物半導体膜において、ホール測定による移動度が $1 0 0 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする III 族窒化物半導体膜。

【請求項 1 3】 請求項 9 乃至 1 2 いずれかに記載の III 族窒化物半導体膜において、エピタキシャル成長により作製されたことを特徴とする III 族窒化物半導体膜。

【請求項 1 4】 請求項 7 乃至 1 3 いずれかに記載の III 族窒化物半導体膜と、その上に形成された素子構造と、を有することを特徴とする III 族窒化物半導体素子。

【請求項 1 5】 請求項 1 4 に記載の III 族窒化物半導体素子において、前記素子構造が、少なくとも活性層を含むレーザ構造であることを特徴とする III 族窒化物半導体素子。

【請求項 1 6】 請求項 1 5 に記載の III 族窒化物半導体素子において、内部損失が $1 0 \text{ cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする III 族窒化物半導体素子。

【請求項 1 7】 基材と、該基材の上に形成された開口部を有するマスクと、該マスクを埋め込むように形成された III 族窒化物半導体層と、該 III 族窒化物半導体上に形成された素子構造と、を備える III 族窒化物半導体素子であって、

前記基材から前記III族窒化物半導体層に向かって伝播する転移が、基材表面、マスク上面を含む平面およびマスク側面によって囲まれるマスク開口領域内で前記基材と略水平な方向に折れ曲がり、マスク側壁で終端していることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項18】 請求項17に記載のIII族窒化物半導体素子において、前記開口部がストライプ状に形成されたことを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項19】 基材と、該基材の上に形成されたストライプ状開口部を有するマスクと、該マスクを埋め込むように形成されたIII族窒化物半導体層と、該III族窒化物半導体上に形成された素子構造と、を備えるIII族窒化物半導体素子において、前記マスクの厚みが開口部の幅よりも大きいことを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項20】 請求項18または19に記載のIII族窒化物半導体素子において、前記開口部のストライプ方向が、前記III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[11-20]$ 方向または該方向から 10 度以内のずれ角をなす方向であることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項21】 請求項18または19に記載のIII族窒化物半導体素子において、前記開口部のストライプ方向が、前記III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[1-100]$ 方向または該方向から 10 度以内のずれ角をなす方向であることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項22】 請求項17乃至21いずれかに記載のIII族窒化物半導体素子において、マスクの厚みが $3\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項23】 請求項17乃至22いずれかに記載のIII族窒化物半導体素子において、前記素子構造が、少なくとも活性層を含むレーザ構造であることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項24】 請求項23に記載のIII族窒化物半導体素子において、内部損失が 10cm^{-1} 以下であることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

【請求項25】 基材と、該基材の上に形成された開口部を有するマスクと

、該マスクを埋め込むように形成されたIII族窒化物半導体層と、を備えるIII族窒化物半導体基板であって、前記基材から前記III族窒化物半導体層に向かって伝播する転移が、基材表面、マスク上面を含む平面およびマスク側面によって囲まれるマスク開口領域内で前記基材と略水平な方向に折れ曲がり、マスク側壁で終端していることを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項26】 請求項25に記載のIII族窒化物半導体基板において、前記開口部がストライプ状に形成されたことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項27】 基材と、該基材の上に形成されたストライプ状開口部を有するマスクと、該マスクを埋め込むように形成されたIII族窒化物半導体層と、を備えるIII族窒化物半導体基板であって、前記マスクの厚みが開口部の幅よりも大きいことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項28】 請求項26または27に記載のIII族窒化物半導体基板において、前記開口部のストライプ方向が、前記III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[11-20]$ 方向または該方向から10度以内のずれ角をなす方向であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項29】 請求項26または27に記載のIII族窒化物半導体基板において、前記開口部のストライプ方向が、前記III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[1-100]$ 方向または該方向から10度以内のずれ角をなす方向であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【請求項30】 請求項26乃至29いずれかに記載のIII族窒化物半導体基板において、前記マスクの厚みが $3\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、III族窒化物半導体の成長方法、III族窒化物半導体膜およびそれを用いた半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスを作製するにあたっては、基板材料として、成長させるエピタキシャル層と同じ物質のバルク結晶を用いることが望ましい。基板材料とエピタキシャル層の格子定数、熱膨張係数などの物理的性質を同じにさせることにより、デバイス結晶の欠陥を減らし、品質を向上できるためである。

【0003】

GaN系結晶のバルク結晶作製の試みは多くの研究機関で行なわれている。しかしながら、GaNのような結晶では、窒素の解離圧が高いことにより、大きな面積のウェハを得ることが難しく、不純物も多いために電子移動度が $30 \sim 90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低い。このような理由から工業的に利用できるGaN系バルク結晶の作製は非常に困難であった。

【0004】

このため、我々はGaN系半導体基板を作製するために図8(a)～(e)の方法を用いて実現した。この方法は例えば特開平11-251253号公報に記載されている。基板として、(0001)面サファイア基板111上に $1.2 \mu\text{m}$ 厚のGaN膜112を予め形成したものをを用いた。このGaN膜112表面に SiO_2 膜を200nm形成し、フォトリソグラフィ法とウェットエ칭でマスク114と成長領域113に分離した。成長領域113及びマスク114は、それぞれ $5 \mu\text{m}$ 及び $2 \mu\text{m}$ 幅のストライプ形状とする。ストライプ方向は $\langle 11\text{-}20 \rangle$ とする(図8(a))。

【0005】

次いで、III族原料であるガリウム(Ga)と塩化水素(HCl)の反応生成物である塩化ガリウム(GaCl)とV族原料にアンモニア(NH_3)ガスを用いるハイドライドVPE法により、成長領域113にGaN115膜を成長させる。n型ドーパント材料としてはジクロルシラン(SiH_2Cl_2)を用いる。基板111をハイドライドの成長装置にセットし、水素雰囲気中で成長温度 1000°C に昇温する。成長温度が安定してから、HCl流量を 20 cc/分 で5分程度供給することで、成長領域113にGaN115膜の(1-101)面からなるファセット構造を成長させる(図8(b))。その後、さらにn型ドーパントであるジクロルシランを流しながら、層厚 $100 \mu\text{m}$ に達するまで、GaN115膜を成長させる(図8(c)～(e))。この手法で得ら

れた良質な基板を、以下、ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) 膜と呼ぶことにする。この手法によれば、数百ミクロンのGa_N膜を成長しても、2インチサイズの全面にクラックなしのウェーハを得ることができる。得られるウェーハの転位も大幅に低減できる。また、この基板のドーピング濃度は 5×10^{17} 個/cm³ であり、移動度は $800 \text{ cm}^2/\text{V}$ 程度である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記手法を用いて転位密度を低減させても、依然として 10^7 個/cm² 程度の転位は残留しているために、ELO膜内でも柱状構造を形成していることが予測されている。この微結晶領域は、結晶内のc軸方向の傾き（チルト）とc面内での回転（ツイスト）を持つため、結果として成長したGa_N膜はモザイク性を示すと考えられている。一般的にモザイク構造は電氣的・光学的性質の劣化に関係している。これらチルト角やツイスト角はX線測定によって定量的な評価が可能である（測定方法に関しては後述する）。例えば、ELO膜を用いないサファイア基板上に低温バッファ層を用いて成長した $1.2 \mu\text{m}$ 厚のGa_N単膜のチルト角は324秒、ツイスト角は1188秒であった。また、上述した手法を用いた $140 \mu\text{m}$ のGa_N ELO膜のチルト角は180秒とツイスト角208秒であった。このように、ELO技術によって大幅に結晶性が改善されたが、従来の基板、例えばGaAs基板やInP基板に比べるとチルト角もツイスト角も大きい。従って、更にこの基板上に作製されるデバイスの電氣的・光学的特性向上のためには更にチルト角及びツイスト角を減らす必要がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、

基材表面に、開口部を有するマスクを形成した後、前記開口部を成長領域としてファセット構造を形成させながら前記基材上にIII族窒化物半導体をエピタキシャル成長させる方法であって、前記マスクの厚みおよび開口幅が下記式（1）

$$h \geq (w/2) \tan \theta \quad (1)$$

（但し、 θ はファセット構造の側面と基材表面のなす角、 h はマスクの厚み、 w

は、基材表面およびファセット構造の側面と垂直な平面内におけるマスク開口幅とする。)

を満たすことを特徴とするIII族窒化物半導体の成長方法、
が提供される。

【0008】

また本発明によれば、上記III族窒化物半導体の成長方法により得られるIII族窒化物半導体膜が提供される。

【0009】

また本発明によれば、上記III族窒化物半導体の成長方法によりIII族窒化物半導体膜を形成した後、基材を除去することにより得られるIII族窒化物半導体膜が提供される。

【0010】

上記発明は、従来のF I E L O (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth) を改良したものである。F I E L Oとは、マスク開口部にファセット構造を形成させながらIII族窒化物半導体を選択横方向成長させる技術であり、応用物理第68第7号(1999年)第774～779頁等に詳細に記載されている。ファセット構造とは、結晶成長段階において、結晶成長面がファセットとして明確に現れる構造をいう。ファセットの面方位は、結晶下地層(基材)の結晶成長面の面方位やIII族窒化物半導体の成長条件、マスク形状によって決定される。したがって、上記III族窒化物半導体の成長方法においては、成長を行う前の段階でこれらの因子を考慮することによって、得られるファセット構造を予め把握し、これに基づいてマスクの厚み、開口幅を設定することができる。III族窒化物半導体の成長は、基材表面に開口部を有するマスクを形成した後、この開口部にIII族窒化物半導体原料を供給することにより行うことができる。成膜方法としては、HVPE(ハイドライド気相成長法)、MOCVD法等を利用することができる。

【0011】

従来のF I E L Oにおいてはマスク上部の層において転移の伝播方向を変え、これにより転移低減を図っていた(応用物理第68第7号(1999年)第77

4～779頁)。ここでは、マスクは、成長領域を区画する役割を果たすものであって(特開平10-31319271号公報、特許請求の範囲に記載)、その厚みは10nm～2μm程度とされ(同公報、段落0024に記載)、必要以上に厚膜とすることは検討されていなかった。これに対し、本発明に係る記III族窒化物半導体の成長方法は、厚膜マスクを形成しているため、基材からIII族窒化物半導体層に向かって伝播する転移が、基材表面、マスク上面を含む平面およびマスク側面によって囲まれるマスク開口領域内で基材と略水平な方向に折れ曲がり、マスク側壁で終端する。すなわち、厚膜のマスクを形成することにより、マスク自体に転移消滅機能を付与するものである。

【0012】

本発明に係る記III族窒化物半導体の成長方法によれば、チルト角およびツイスト角が著しく低減されたIII族窒化物半導体膜を得ることができる。このため、さらにその上に形成されるIII族窒化物半導体の結晶性を顕著に改善できる。したがって、この方法によって得られたIII族窒化物半導体膜を利用することにより、素子性能の大幅な改善が図られる。

【0013】

また、本発明によれば、以下のIII族窒化物半導体膜が提供される。

- (i)ツイスト角が50秒以下であることを特徴とするIII族窒化物半導体膜。
- (ii)チルト角が100秒以下であることを特徴とするIII族窒化物半導体膜。
- (iii)ツイスト角が50秒以下であり、チルト角が100秒以下であることを特徴とするIII族窒化物半導体膜。
- (iv)上記III族窒化物半導体膜において、ホール測定による移動度が $100\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とするIII族窒化物半導体膜。
- (v)上記III族窒化物半導体膜において、エピタキシャル成長により作製されたことを特徴とするIII族窒化物半導体膜。

【0014】

これまで、III族窒化物半導体の結晶性の改善は、転移密度を低減することを主眼として検討されてきた。これに対して本発明は、これとは異なる観点から結晶性の向上を図るものであり、ツイスト角およびチルト角という指標を用いてい

る。従来の成膜技術においては、転移の低減を図る手法が種々開発されているが、転移が低減されていても、結晶軸の傾きや回転に起因するモザイク性を改善するものではなかった。本発明者らは、かかるモザイク性が結晶の電氣的・光学的性質に大きく影響することを見出し、モザイク性の低減を図ることにより、良質な結晶および優れた性能を有する半導体素子を提供するものである。ツイスト角やチルト角の低減は、前述したように、III族窒化物半導体の選択マスク成長において、特定構造のマスクを用いることによって達成される。なお、本発明におけるツイスト角およびチルト角は、対象となるIII族窒化物半導体膜の表面近傍について測定することが望ましい。このIII族窒化物半導体膜を下地層としてその上部に成長する層の結晶性は、下地層表面近傍のモザイク性の影響を受けるからである。

【0015】

また、本発明によれば、以下に示すIII族窒化物半導体素子およびIII族窒化物半導体基板が提供される。

(a) 基材と、該基材の上に形成された開口部を有するマスクと、該マスクを埋め込むように形成されたIII族窒化物半導体層と、該III族窒化物半導体上に形成された素子構造と、を備えるIII族窒化物半導体素子であって、前記基材から前記III族窒化物半導体層に向かって伝播する転移が、基材表面、マスク上面を含む平面およびマスク側面によって囲まれるマスク開口領域内で前記基材と略水平な方向に折れ曲がり、マスク側壁で終端していることを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

(b) 基材と、該基材の上に形成されたストライプ状開口部を有するマスクと、該マスクを埋め込むように形成されたIII族窒化物半導体層と、該III族窒化物半導体上に形成された素子構造と、を備えるIII族窒化物半導体素子において、前記マスクの厚みが開口部の幅よりも大きいことを特徴とするIII族窒化物半導体素子。

(c) 基材と、該基材の上に形成された開口部を有するマスクと、該マスクを埋め込むように形成されたIII族窒化物半導体層と、を備えるIII族窒化物半導体基板であって、

前記基材から前記III族窒化物半導体層に向かって伝播する転移が、基材表面、マスク上面を含む平面およびマスク側面によって囲まれるマスク開口領域内で前記基材と略水平な方向に折れ曲がり、マスク側壁で終端していることを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

(d) 基材と、該基材の上に形成されたストライプ状開口部を有するマスクと、該マスクを埋め込むように形成されたIII族窒化物半導体層と、該III族窒化物半導体上に形成された基板構造と、を備えるIII族窒化物半導体基板において、前記マスクの厚みが開口部の幅よりも大きいことを特徴とするIII族窒化物半導体基板。

【0016】

上記III族窒化物半導体素子およびIII族窒化物半導体基板では、厚膜マスクを形成しているため、基材からIII族窒化物半導体層に向かって伝播する転移が、基材表面、マスク上面を含む平面およびマスク側面によって囲まれるマスク開口領域内で基材と略水平な方向に折れ曲がり、マスク側壁で終端する。すなわちマスク自体が転移消滅機能を有している。このため、チルト角およびツイスト角が著しく低減されたIII族窒化物半導体膜を得ることができる。このため、さらにその上に形成されるIII族窒化物半導体の結晶性を顕著に改善できる。したがって、この方法によって得られたIII族窒化物半導体膜を利用することにより、素子性能の大幅な改善が図られる。

【0017】

上記(b)、(d)においては、マスクの厚みを開口部の幅よりも大きくしている。このため、III族窒化物半導体のファセット側面としてとり得る種々の面((1-101)面、(11-22)面等)に対して下記式(1)を満たすことになる。

$$h \geq (w/2) \tan \theta \quad (1)$$

(但し、 θ はファセット構造の側面と基材表面のなす角、 h はマスクの厚み、 w は、基材表面およびファセット構造の側面と垂直な平面内におけるマスク開口幅とする。)

したがって、基材からIII族窒化物半導体層に向かって伝播する転移が、基材表

面、マスク上面を含む平面およびマスク側面によって囲まれるマスク開口領域内で基材と略水平な方向に折れ曲がり、マスク側壁で終端する。すなわち、厚膜のマスクを形成することにより、マスク自体に転移消滅機能が付与され、良質な結晶および優れた性能を有する半導体素子を実現できる。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明によればX線回折測定によるチルト角やツイスト角を改善するのみならず、その基板上に作製されたデバイス、例えば半導体レーザの内部損失を低減し、動作電流を著しく下げ、これらの特性改善によって、素子寿命が大幅に改善することができる。この理由として、以下のことが考えられる。図9(a)に従来のFIELO工程と転位の動き(矢印)を示す。サファイア基板上にMOVPEにより成長されたGa_{0.4}N_{0.6}結晶は 10^9 個/cm²程度の高い転位密度を有している。これを減らすメカニズムとして①SiO₂マスクによる転位ブロックと②HVPEによるGa_{0.4}N_{0.6}結晶成長時に形成されるファセット(図中破線)によって横方向に転位が曲げられることが知られている。②で曲がった転位はやがて隣の成長層と合体したときに一部は紙面垂直方向へ、残りは上に曲がる。

【0019】

発明においては、SiO₂マスクを厚膜化し、②で曲がる転位を図9(b)のようにマスク側壁で終端させることによって低転位化を図っている。

【0020】

次に窒化物半導体膜中のモザイク構造低減を解決する発明に至った詳細な経緯を述べる。まず、半導体膜中のツイスト角、チルト角の測定方法について述べる。チルト角はC軸方向の傾きであるので、(0002)反射で得られたX線ロックングカーブの半値幅を測定することで得られる。また、ツイスト角の測定方法は、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス 第38巻(1999年) 611ページに記載されているように(10-10)反射を利用したGID (Glancing Incidence Diffraction) 法で測定できる。この測定方法によれば、従来の技術の項で述べた140μmのGa_{0.4}N_{0.6} ELO膜のチルト角は180秒、ツイスト角は208秒であり、サファイア基板上的Ga_{0.4}N_{0.6}膜112のチルト角324秒、ツイスト角1188秒に比べて

大幅に結晶性の改善が見られた。しかしながら従来の基板、例えばGaAs基板やInP基板に比べるとチルト角もツイスト角も大きい。そこで、同じELO技術でGaNの厚さを増やすことで結晶性の向上を計り、従来の技術の項で述べた同じ手法を用いて、550 μm のGaN ELO膜を成長したところ、上記測定法によるチルト角は90秒、ツイストで184秒であった。この手法によってチルト角は減少したが、ツイスト角は減らなかった。次に、従来の技術の項で記述したELO技術を2回繰り返して結晶性の向上を計った。一度目の手法は上述したELO技術を用いて40 μm のGaN膜を作製し、更にマスク材であるSiO₂を露光技術によりパターンニングして70 μm のGaN膜を同様に成長させた。この手法により得られたGaN膜のチルト角は133秒であり、ツイスト角も133秒であった。従来の技術によるELO膜に比べるとチルト角もツイスト角も3/4程度となったが期待していた程の効果はなかった。そこで我々は、マスクの形状を変えること検討した結果、本発明に到達したのである。

【0021】

本発明におけるIII族窒化物半導体は、III族元素と窒素を構成元素として含む半導体である。 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($x \geq 0, y \geq 0, x+y \leq 1$) で表されるものが好ましく用いられ、GaN、AlGaNまたはInAlGaNが好ましく用いられる。

【0022】

本発明において、開口部は種々の形状をとることができる。たとえば、ストライプ、矩形、円形、楕円形等の形状とすることができる。このうち、ストライプ形状とすればファセット構造を形成しやすく、好ましい。ここで、開口部のストライプ方向は、

(i) III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[11-20]$ 方向または該方向から10度以内のずれ角をなす方向、または、

(ii) III族窒化物半導体の結晶構造を基準として $[1-100]$ 方向または該方向から10度以内のずれ角をなす方向
とすることが好ましい。

(i)の場合、ファセット構造の側面は $(1-101)$ 面となる。(ii)の場合、ファセット構造の側面は $(11-22)$ 面となる。

【0023】

本発明において、マスク開口幅 w は、基材表面およびファセット構造の側面と垂直な平面内におけるマスク開口幅とする。すなわち、基材表面の法線ベクトル、ファセット構造の側面の法線ベクトルの両方に平行な平面内における開口幅をいう。たとえば図1における紙面水平方向の開口幅をいう。開口幅はマスク膜厚とファセット角 θ に応じて適宜に選択されるが、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上とする。このようにすれば、多くの転移をマスク側壁で終端させることができ、ツイスト角およびチルト角を顕著に改善することができる。

【0024】

本発明における基材とは、結晶成長の下地となるものであれば種々のものを採用し得る。サファイア、シリコン、 SiC 、ランガサイト、 Al 、 GaAs 等の異種材料基板や、これらの上に GaN 、 AlN 、 AlGaN 等のIII族窒化物半導体層を形成したもの、あるいは、 GaN 、 AlN 、 AlGaN 等のIII族窒化物半導体からなる基板が例示される。

【0025】

【実施例】

実施例1

本実施例について図1を参照して説明する。まず(0001)面のサファイア基板11表面を洗浄した後、III族原料に有機金属を用いる有機金属化学気相成長法(MO-VPE)により、 $1.5\mu\text{m}$ の膜厚の GaN 膜12を形成する。 GaN 膜12の形成手順は、先ず、サファイア基板11を水素(H_2)ガスと窒素(N_2)ガス雰囲気中で昇温し、 1050°C の温度で、10分間程度熱処理を行う。熱処理後、基板11の温度を 500°C に減温してから、トリメチルガリウム(TMG)とアンモニア(NH_3)ガスをそれぞれ $10\mu\text{mol}/\text{毎分}$ 、 $4000\text{cc}/\text{毎分}$ で供給し、膜厚 30nm の GaN 層を形成する。アンモニアガス、水素ガス、および窒素ガスを供給しながらサファイア基板11を 1050°C の温度に昇温する。温度が安定してから、TMGを $40\mu\text{mol}/\text{毎分}$ で供給し、膜厚 $1.5\mu\text{m}$ の厚さになるように形成する(図1(a))。次に、 GaN 膜12の形成後、シラン(SiH_4)と酸素(O_2)を用いる熱CVD法により、マスク13とな

る $4\ \mu\text{m}$ 膜厚の SiO_2 膜を形成する。 SiO_2 膜のマスク 13 の形成条件は、 30°C の温度で、キャリアガスに窒素 (N_2) を使い、 SiH_4 分圧、および O_2 分圧を $4 \times 10^{-4}\ \text{atm}$ 、 $4 \times 10^{-3}\ \text{atm}$ で行った。次に、 SiO_2 膜 13 にレジストによる露光技術でストライプ状にパターンニングし、 CF_4 や Cl_2 等のガスを用いた反応性イオンエッチング装置によって、垂直にエッチングされた開口部 14 を形成する。開口部 14 のストライプ方向は、 GaN 膜 12 の $[11-20]$ 方向に形成し、開口部 14 幅は、 $2\ \mu\text{m}$ とし、 $7\ \mu\text{m}$ 間隔で、基板全体に作製した (図 1 (b))。

【0026】

次に、III 族原料にガリウム (Ga) と塩化水素 (HCl) の反応による塩化ガリウム (GaCl) と NH_3 を用いるハイドライド VPE (HVPE) 法を用いて、 GaN 膜 15 を形成する (図 1 (c) ~ (e))。 GaN 膜 15 の形成手順は、まず、HVPE 装置に (図 1 (b)) に示した GaN 層 12、 SiO_2 膜 13 と開口部 14 を形成したサファイア基板 11 をセットし、水素ガスとアンモニアガスを供給しながら 1020°C の温度に昇温する。アンモニアガスは、 600°C 前後から供給した。成長領域の温度が安定してから、 GaCl を供給して GaN 膜 15 の成長をおこなう。原料の供給量は、 Ga 上に供給する HCl 分圧を $5.3 \times 10^{-3}\ \text{atm}$ 、 NH_3 分圧を $0.26\ \text{atm}$ とした。初期の成長は、開口部 14 の GaN 膜 12 上からエピタキシャル成長が行われ、 $(1-102)$ 面を側壁とするファセット構造が形成される (図 1 (c))。更に成長を続けると、 GaN 膜 15 は、ファセット構造を維持したまま、 SiO_2 膜マスク 13 上にファセット構造を形成する (図 1 (d))。更に、成長を続けると、隣接するファセット構造の GaN 膜 15 と合体し、さらに成長を続けると、平坦な表面を持つ GaN 膜が形成される (図 1 (e))。5 時間の成長で、 $200\ \mu\text{m}$ の膜厚の GaN 膜 15 が得られる。成長後、 NH_3 ガスと水素ガスを供給しながら、落温し、 600°C 前後で、 NH_3 ガスの供給を停止し、常温で、窒素ガスで装置内を置換し、基板結晶 11 を取り出す。

【0027】

取り出した基板基板 11 上に形成した GaN 膜 15 は、干渉顕微鏡で検査した

ところ、平坦な表面が得られた。また、ホール測定を行ったところ、 n 型の導電性を示し、常温のキャリア濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 (μ) は、 $800 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ が得られた。また、りん酸系の溶液で GaN 膜 15 表面のエッチピット密度を測定したところ、 $5 \times 10^6/\text{cm}^2$ 以下が得られ、前述した X 線回折による測定法からツイスト角が 50 秒、チルト角が 100 秒であることが分かった。

【 0 0 2 8 】

実施例 2

本実施例について図 2 を参照して説明する。まず (0001) 面のサファイア基板 21 の成長表面を洗浄した後 (図 2 (a))、上記実施例 1 と同様にシラン (SiH_4) と酸素 (O_2) を用いる熱 CVD 法により、 $4 \mu\text{m}$ 膜厚の SiO_2 膜 (マスク) 22 を形成する。 SiO_2 膜 22 の形成は、上記実施例 1 と同様に、シランと酸素ガスを用いる熱 CVD 法により形成した。形成条件は、 430°C の温度で、キャリアガスに窒素 (N_2) を用いて SiH_4 分圧、および O_2 分圧をそれぞれ $4 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 、 $4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ で行った。次に、 SiO_2 膜 22 に選択的に除去して形成する開口部 23 は、リソグラフィ技術とウエットエッチングによりストライプ状に作製する。開口部 23 のストライプ方向は、サファイア基板 21 の $[1-100]$ 方向に形成し、開口部 24 幅を $2 \mu\text{m}$ で、 $12 \mu\text{m}$ 間隔で基板全面に作製した (図 2 (b))。開口部 23 を形成するための SiO_2 膜 22 のエッチング溶液にバッファードフッ酸を用いて、 $4 \mu\text{m}$ 膜厚の SiO_2 膜 22 をエッチングするのに約 14 分かけて行った。次に、III 属原料に有機金属を用いる有機金属化学気相成長法 (MOVPE) により、基板結晶 21 表面の開口部 23 に、 60 nm の膜厚のアモルファス状 GaN 層 24 を形成する (図 2 (c))。 GaN 層 24 の形成条件は、まず、基板 21 を成長装置にセットし、 H_2 囲気で、 1070°C の温度で 10 分間の熱処理を行った後、 500°C の温度に落温する。温度が安定してからトリメチルガリウム (TMG) とアンモニア (NH_3) ガスをそれぞれ $10 \mu\text{mol}$ 毎分、 4000 cc / 毎分で供給して作製する。 GaN 層 24 を形成後、常温まで落温して、成長装置より取り出す。次に、上記実施例 1 で用いた HVPE 法により GaN 膜 25 を形成する。形成手順は、

先ず、基板21を成長装置にセットし、 H_2 雰囲気、40分間かけて1020℃の温度に昇温する。基板21の温度が600℃前後から、0.15atmの NH_3 分圧を供給する。この昇温過程で、アモルファス状にGaN膜24は、大部分が分解し蒸発してしまう。特に SiO_2 膜22上のGaN膜23は、蒸発しやすい。しかし、サファイア基板21上に堆積したGaN膜24の一部は、単結晶の微粒子GaN膜26となって残存する。温度が安定してから、先ず、Ga上に供給するHCl分圧を 2×10^{-3} atmで供給し、GaClとして基板21上に輸送する。30分の供給後、供給するHCl分圧を 1×10^{-2} atmに増加し、GaN膜25を形成する。n型の導電性となるように、GaNの成長中は、 SiH_2Cl_2 ガスを 2×10^{-6} atm供給した。成長過程は、実施例1と同様に、微粒子となった単結晶のGaN膜26から成長し、開口部23にファセット構造を形成した後、ストライプ状の SiO_2 膜22を覆い、隣接する開口部23から成長したGaN膜25と合体する。さらに成長を続けると、平坦な表面のGaN膜25が形成できる(図2(d))。6時間の成長で450 μm の厚さのGaN膜25が形成できた。GaN膜25の成長後、 NH_3 ガスと水素ガスを供給しながら落温する。600℃前後でアンモニアガスの供給を停止し、常温付近で、窒素ガスで装置内を置換し基板結晶21を取り出す。

【0029】

基板結晶21を研磨等により除去し単体のGaN膜25を作製した。単体のGaN膜25をホール測定によりキャリア濃度、移動度を評価したところ、n型の導電性を示し、常温のキャリア濃度は $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ 、移動度(μ)は300 $cm^2/V \cdot s$ と高い値が得られた。また、単体のGaN膜25の裏面に保護を形成し、りん酸系の溶液でGaN膜25表面のエッチピット密度を測定したところ、 $5 \times 10^6/cm^2$ が得られた。また、X線回折から(0002)回折の半値幅が100秒と高品質な膜質が得られた。

【0030】

実施例3

本実施例について図3を参照して説明する。まず、(111)面のシリコン(Si)基板31表面を洗浄した後、III属原料に有機金属を用いる有機金属化学

気相成長法 (MO-VPE) により、 $0.4\ \mu\text{m}$ の膜厚の AlN 膜 32 を形成する。AlN 膜 32 の形成手順は、上記、実施例 1 と同様に形成した。まず、Si 基板 31 を水素 (H_2) ガス、窒素ガス雰囲気中で昇温し、 1050°C の温度で、10 分間程度熱処理を行う。熱処理後、トリメチルアルミニウム (TMA) とアンモニア (NH_3) ガスをそれぞれ $50\ \mu\text{mol}/\text{毎分}$ 、 $5000\ \text{cc}/\text{毎分}$ で供給して形成する (図 3 (a))。アンモニアガス、水素ガス、および窒素ガスを供給しながらサファイア基板 31 を 1050°C の温度に落温する。次に、AlN 膜 32 を形成した後、シラン (SiH_4) と酸素 (O_2) を用いる熱 CVD 法により、 $4\ \mu\text{m}$ 膜厚の SiO_2 膜 33 を形成する。 SiO_2 膜 33 の形成条件は、 500°C の温度で、キャリアガスに窒素 (N_2) を使い、 SiH_4 分圧、および O_2 分圧を $4 \times 10^{-4}\ \text{atm}$ 、 $4 \times 10^{-3}\ \text{atm}$ で行った。次に、 SiO_2 膜 33 上にレジスト膜 34 を形成し、ソグラフィによりレジスト膜 34 にストライプ状に除去し、 SiO_2 膜 33 を露出した開口部 35 を形成する (図 3 (b))。開口部 35 のストライプ方向は、AlN 膜 32 の $[1-100]$ 方向に形成し、開口部 35 の幅が $2\ \mu\text{m}$ とし、 $10\ \mu\text{m}$ 間隔で SiO_2 膜 33 表面全体に作製した。次に、フッ酸系のエッチング液を用いて、開口部 35 に露出した SiO_2 膜 33 をエッチングする。AlN 膜 32 表面が露出するまでエッチングすると図 3 (c) に示すような形状の側壁面 36 が形成される。AlN 膜 32 を露出した後、レジスト膜 34 を除去する。

【0031】

次に、上記実施例 1、2 で用いた HVPE 法により GaN 膜 37 を形成する。形成手順は、まず、Si 基板 31 を成長装置にセットし、 H_2 と窒素ガス雰囲気中で、 1000°C の温度に昇温する。 600°C 以上で $0.3\ \text{atm}$ の NH_3 分圧を供給する。温度が安定してから Ga 上に供給する HCl 分圧を $1.5 \times 10^{-2}\ \text{atm}$ で供給し、GaN 膜 37 を形成する。6 時間の成長で $600\ \mu\text{m}$ の厚さの GaN 膜 37 が形成できた。GaN 膜 37 の成長後、 NH_3 ガスと水素ガスおよび窒素ガスを供給しながら落温する。 600°C 前後でアンモニアガスの供給を停止し、常温付近で、窒素ガスで装置内を置換し Si 基板 31 を取り出す。

【0032】

次に、Si 基板 3 1 を硝酸とフッ酸の混合液で除去し、単体の GaN 膜 3 7 を作製した。単体の GaN 膜 3 7 をホール測定によりキャリア濃度、移動度を評価したところ、n 型の導電性を示し、常温のキャリア濃度は $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 (μ) は $700 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ と高い値が得られた。また、単体の GaN 膜 3 7 の裏面に保護を形成し、りん酸系の溶液で GaN 膜 2 5 表面のエッチピット密度を測定したところ、 $6 \times 10^6 / \text{cm}^2$ が得られた。また、X 線回折から (0 0 0 2) 回折の半値幅が 1 0 0 秒と高品質な膜質が得られた。

本実施例では基板材料に、Si 基板 3 1 を用いたが、単結晶の GaN 膜が形成できる基板材料 (表面) であれば、同様な効果が得られる。たとえば、ランガサイト ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$)、SiC、1 0 0 nm 以下の薄い金属が形成された単膜基板、GaAs 等が用いられる。

【0 0 3 3】

実施例 4

本実施例について図 4 を参照して説明する。まず、(1 0 0 0) 面のサファイア基板 4 1 表面を洗浄した後、III 属原料に有機金属を用いる有機金属化学気相成長法 (MOVPE) により、2 μm の膜厚の GaN 膜 4 2 を形成する。GaN 膜 4 2 の形成手順は、先ず、サファイア基板 4 1 を水素 (H_2) ガスまたは水素ガスと窒素 (N_2) ガス雰囲気、1 0 5 0 $^\circ\text{C}$ の温度で、1 0 分間程度熱処理を行う。熱処理後、サファイア基板 4 1 温度を 5 0 0 $^\circ\text{C}$ に減温してから、トリメチルガリウム (TMG) とアンモニア (NH_3) ガスをそれぞれ 1 0 μmol / 毎分、4 0 0 0 cc / 毎分で供給し、膜厚 3 0 nm の GaN 層を形成する。 NH_3 ガス、水素ガス、および窒素ガスを供給しながらサファイア基板 1 1 を 1 0 5 0 $^\circ\text{C}$ の温度に昇温する。温度が安定してから、TMG を 4 0 μmol / 毎分で供給し、膜厚 2 μm の厚さになるように形成する (図 4 (a))。

【0 0 3 4】

次に、GaN 膜 4 2 上にシラン (SiH_4) と酸素 (O_2) を用いる熱 CVD 法により、マスク材料となる 2 μm 膜厚の SiO_2 膜 4 3 を形成する。 SiO_2 膜 4 3 の形成条件は、5 0 0 $^\circ\text{C}$ の温度で、キャリアガスに窒素 (N_2) を使い、 SiH_4 分圧、および O_2 分圧を $4 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 、 $4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ で行った。更に

、 SiO_2 膜43上に SiN 膜44を形成する。 SiN 膜44は、 SiH_4 ガスとアンモニアガスを用いるプラズマCVD法により、 $2\mu\text{m}$ の厚さで形成した(図4(b))。形成条件は、 SiH_4 を $175\text{cc}/\text{min}$ 、 NH_3 流量を $15\text{cc}/\text{min}$ 、窒素ガス流量を $100\text{cc}/\text{min}$ として、 300°C で形成した。このときの装置内圧力を 130Pa とした。 SiN 膜34を形成後、装置内を常圧にしてから窒素ガスで置換し、装置内より取り出す。次に、レジスト46をマスクとして CF_4 ガスを用いた反応性イオンエッチングにより SiN 膜34をストライプ状にパターニングする。 SiN 膜44は垂直にエッチングされ、開口部45が形成される。開口部45のストライプ方向は、 GaN 膜42の $[1-100]$ 方向より 10° 傾けて形成し、開口部45幅は、 $1\mu\text{m}$ とし、 $6\mu\text{m}$ 間隔で、基板全体に作製した(図4(c))。次に、フッ酸系のエッチング液で、開口部45により露出した SiO_2 膜43をウェットエッチングする。その後、レジスト膜46を除去する。開口部45の SiO_2 膜43は、エッチングされ、図4(d)に示すような形状となる。

【0035】

次に、上記実施例1～3で用いたHVPE法により GaN 膜47を形成する。形成手順は、先ず、サファイア基板41を成長装置にセットし、 H_2 と窒素ガス雰囲気、 1040°C の温度に昇温する。 600°C 以上で 0.4atm の NH_3 分圧を供給する。温度が安定してから Ga 上に供給する HCl 分圧を $5 \times 10^{-3}\text{atm}$ で供給し、 GaN 膜47を形成する。10時間の成長で $400\mu\text{m}$ の厚さの GaN 膜47が形成できた。 GaN 膜47の成長後、 NH_3 ガスと水素ガスおよび窒素ガスを供給しながら落温する。 600°C 前後で NH_3 ガスの供給を停止し、常温付近で、窒素ガスで装置内を置換し、サファイア基板41を取り出す。

【0036】

作製した GaN 膜47をホール測定によりキャリア濃度、移動度を評価したところ、 n 型の導電性を示し、常温のキャリア濃度は $8 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、移動度(μ)は $900\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と高い値が得られた。また、単体の GaN 膜47の裏面に保護を形成し、りん酸系の溶液で GaN 膜25表面のエッチピット密度を測定したところ、 $4 \times 10^6/\text{cm}^2$ が得られた。また、X線回折から(0002

）回折の半値幅が 9 0 秒と高品質な膜質が得られた。

実施例では、 SiO_2 膜 3 5 のエッチングに溶液エッチングを用いたが、 CF_4 ガスを用いた反応性イオンエッチング装置によって、 SiO_2 膜の一部または、大部分を SiN 膜 3 4 と同様に垂直にエッチングした後、溶液エッチングしても同様な効果が得られる。

【 0 0 3 7 】

実施例 5

本実施例について図 5 を参照して説明する。まず、(0 0 0 1) 面のサファイア基板 5 1 表面を洗浄した後、III 属原料に有機金属を用いる有機金属化学気相成長法 (MOCVD) により、 $1 \mu\text{m}$ 程度の膜厚の GaN 膜 5 2 を形成する。 GaN 膜 5 2 の形成手順は、上記、実施 1 と同様に形成した。先ず、サファイア基板 5 1 を水素 (H_2) ガスと窒素 (N_2) ガス雰囲気中で昇温し、 1050°C の温度で、10 分間程度熱処理を行う。熱処理後、サファイア基板 5 1 温度を 500°C に減温してから、トリメチルガリウム (TMG) とアンモニア (NH_3) ガスをそれぞれ $10 \mu\text{mol}$ 毎分、 4000 cc / 毎分で供給し、膜厚 25 nm の GaN 層を形成し、 NH_3 ガス、水素ガス、および窒素ガスを供給しながらサファイア基板 5 1 を 1030°C の温度に昇温する。温度が安定してから、TMG を $40 \mu\text{mol}$ / 毎分で供給して形成した (図 5 (a))。

【 0 0 3 8 】

次に、 GaN 膜 5 2 の形成後、シラン (SiH_4) と酸素 (O_2) を用いる熱 CVD 法により、マスク材料となる $4 \mu\text{m}$ 膜厚の SiO_2 膜 5 3 を形成する。 SiO_2 膜 5 3 の形成条件は、 500°C の温度で、キャリアガスに窒素 (N_2) を用い、 SiH_4 分圧、および O_2 分圧を $4 \times 10^{-4} \text{ atm}$ 、 $4 \times 10^{-3} \text{ atm}$ で行った。次に、 SiO_2 膜 5 3 上にレジスト膜を形成し、レジストによるソグラフィとフッ酸系の溶液エッチングによりストライプ状に SiO_2 膜 5 3 を除去し開口部 5 4 を形成する (図 5 (b))。開口部 5 4 のストライプ方向は、 GaN 膜 5 2 の $[1-100]$ 方向に形成し、開口部の幅を $2 \mu\text{m}$ とし、 $12 \mu\text{m}$ 間隔で SiO_2 膜 5 3 表面全体に作製した。フッ酸系のエッチングでは、実施例 2 の (b 図) に示したような形状の SiO_2 膜 5 3 が得られる。

次に、開口部 5 4 を作製した後、りん酸と硫酸の混合液でエッチングすると、開口部 5 4 に露出した G a N 膜 5 2 が除去する。さらにエッチングを続けると、S i O₂ 膜 5 3 下部の一部も除去され、G a N 膜 5 2 に側壁面 5 5 が形成される（図 5（c））。りん酸と硫酸の混合液は、1 対 1 の割合で、2 4 0℃程度の温度で行った。

【0 0 3 9】

次に、上記実施例 1～4 で用いた H V P E 法により G a N 膜 5 5 を形成する。形成手順は、先ず、基板を成長装置にセットし、H₂と窒素ガス雰囲気、1 0 0 0℃の温度に昇温する。6 0 0℃以上で 0 . 4 a t m の N H₃ 分圧を供給する。温度が安定してから G a 上に供給する H C l 分圧を 5×10^{-3} a t m で供給し、G a N 膜 5 5 を形成する。成長初期は、S i O₂ 膜 5 3 下の G a N 膜 5 2 の側壁面 5 5 から成長を始め、S i O₂ 膜 5 3 により阻害されて、開口部 5 4 にファセット構造の G a N 膜 5 6 が形成される（図 5（d））。さらに成長を続けると、実施例 1～4 で示したように、ストライプ状の S i O₂ 膜 5 3 を覆い、隣接する開口部 5 4 から成長してきた G a N 膜 5 7 と合体する。さらに成長を続けると、平坦な表面の G a N 膜 5 7 が形成できる（図 5（e））。6 時間の成長で 3 0 0 μ m の厚さの G a N 膜 5 7 が形成できた。G a N 膜 5 7 の成長後、N H₃ ガスと水素ガスおよび窒素ガスを供給しながら落温する。6 0 0℃前後でアンモニアガスの供給を停止し、常温付近で、窒素ガスで装置内を置換し、サファイア基板 5 1 を取り出す。

【0 0 4 0】

次に、サファイア基板 5 1 をレーザ剥離等により除去し単体の G a N 膜 5 7 を作製した。単体の G a N 膜 5 7 をホール測定によりキャリア濃度、移動度を評価したところ、n 型の導電性を示し、常温のキャリア濃度は 1×10^{16} c m⁻³、移動度 (μ) は 8 0 0 c m²/V · s と高い値が得られた。また、単体の G a N 膜 5 7 の裏面に保護を形成し、りん酸系の溶液で G a N 膜 2 5 表面のエッチピット密度を測定したところ、 4×10^6 /c m² が得られた。また、X 線回折から (0 0 0 2) 回折の半値幅が 1 1 0 秒と高品質な膜質が得られた。

【0 0 4 1】

本実施例では基板材料にサファイアを用いたが、単結晶のGaN膜が形成できる基板材料（表面）であれば、同様な効果が得られる。たとえば、ランガサイト（ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ）、SiC、GaAs等が用いられる。

【0042】

実施例 6

本実施例について図6を参照して説明する。まず、(0001)面のサファイア基板61の成長表面を洗浄した後、上記実施例1で用いたIII属原料に有機金属を用いる有機金属化学気相成長法(MO-VPE)の形成条件で、 $2\mu\text{m}$ の膜厚のGaN膜62を形成する(図6(a))。次に、上記実施例1で用いたシラン(SiH_4)と酸素(O_2)を用いる熱CVD法により、 $4\mu\text{m}$ 膜厚の SiO_2 膜(マスク)63を形成する(図6(b))。 SiO_2 膜63の形成条件は、キャリアガスに窒素(N_2)を用いて SiH_4 分圧、および O_2 分圧をそれぞれ $4 \times 10^{-4}\text{atm}$ 、 $8 \times 10^{-3}\text{atm}$ から $8 \times 10^{-4}\text{atm}$ で供給し、形成温度は 350°C から 600°C の温度とした。成長初期は、低い温度で行い、徐々に温度を上昇させた。また、同時に、 O_2 分圧は、はじめは高く設定し、時間が進むにつれ下げながら形成した。次に、 SiO_2 膜63を選択的に除去して形成する開口部64は、リソグラフィ技術とウエットエッチングによりストライプ状に作製する。開口部64のストライプの方向は、GaN膜62の $[11-20]$ 方向から 15° 傾けて形成し、開口部64の幅は、 $1.5\mu\text{m}$ として、 $5\mu\text{m}$ 間隔で基板全面に作製した(図6(c))。 SiO_2 膜63の溶液エッチング速度は、GaN膜62との界面近傍におけるエッチング速度が SiO_2 膜63表面におけるエッチング速度の3倍以上となる。このため、エッチング後、 SiO_2 膜63は図6(c)に示すような形状となる。

【0043】

次に、III属原料に有機金属を用いる有機金属化学気相成長法(MO-VPE)により、基板結晶61表面の開口部64からGaN膜65を形成する(図6(d)、(e))。GaN層65の形成条件は、まず、基板61を成長装置にセットし、水素ガス、窒素ガス雰囲気、 1050°C の温度の昇温する。基板温度61が 600°C 付近から NH_3 ガスを $5000\text{cc}/\text{分}$ で供給する。成長温度が

安定してからトリメチルガリウム (TMG) を $40 \mu\text{mol}$ 毎分で 5 分間供給して、開口部 64 にファセット構造の GaN 膜 65 を作製する (図 6 (d))。さらに成長を続け、開口部 64 から成長した GaN 膜 65 は、ファセット構造を持続したまま、 SiO_2 膜 63 を覆い、隣接する開口部 64 から成長した GaN 膜 65 と合体する。TMG 量を $150 \mu\text{mol}$ / 毎分に増加し、 n 型のドーパントガスとして SiH_4 ガスを $1 \times 10^{-4} \text{cc}$ / 毎分で供給して、さらに成長を続けると平坦な表面を有する GaN 膜 65 が形成できる (図 6 (e))。20 時間の成長で $100 \mu\text{m}$ の厚さの GaN 膜 65 が形成できた。GaN 膜 65 の成長後、 NH_3 ガスと水素ガスを供給しながら落温する。600℃ 前後でアンモニアガスの供給を停止し、常温付近で、窒素ガスで装置内を置換し基板結晶 61 を取り出す。

【0044】

基板結晶 61 を裏面からレーザ照射によりサファイア基板 61 から GaN 膜 65 を離脱し単体の GaN 膜 65 を作製した。単体の GaN 膜 65 をホール測定によりキャリア濃度、移動度を評価したところ、 n 型の導電性を示し、常温のキャリア濃度は $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 (μ) は $200 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と高い値が得られた。また、りん酸系の溶液で GaN 膜 25 表面のエッチピット密度を測定したところ、 $5 \times 10^6 / \text{cm}^2$ が得られた。また、X線回折から (0002) 回折の半値幅が 100 秒と高品質な膜質が得られた。

【0045】

以上述べた実施例におけるマスク寸法と、得られた III 族窒化物半導体半導体膜の特性を表 1、2 に示す。表 2 では、これまでに論文により発表されたチルト角の測定例を、参照データとして掲載した。なお、各実施例は、いずれも下記式 (1)

$$h \geq (w/2) \tan \theta \quad (1)$$

(但し、 θ はファセット構造の側面と基材表面のなす角、 h はマスクの厚み、 w は、基材表面およびファセット構造の側面と垂直な平面内におけるマスク開口幅とする。) を満たしている。

【0046】

【表 1】

	マスク膜厚 h (μm)	マスク開口幅 w (μm)	半導体層厚み (μm)
実施例1	4	2	200
実施例2	4	2	450
実施例3	4	2	600
実施例4	2(SiO_2) 2(SiN)	1	400
実施例5	4	2	300
実施例6	4	1.5	100

【 0 0 4 7 】

【表 2】

	チルト角 (秒)	ツイスト角(秒)	転移密度 (cm^{-2})	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
実施例1	100	50	$<5 \times 10^6$	800
実施例2	100	—	5×10^6	300
実施例3	100	—	6×10^6	700
実施例4	100	—	4×10^6	900
実施例5	90	—	4×10^6	800
実施例6	100	—	5×10^6	200
ABLEG *1	175 138	—	—	—
ELO *2	前 180 後 360	—	—	—
PENDEO *3 (1)	264 176	—	—	—
PENDEO *3 (2)	205 205	—	—	—
PENDEO *3 (3)	176 176	—	—	—

【0048】

* 1 ABLEG: 松下電器 I.Kidoguchi et al, Appl.Phys.Lett., vol 76, 3768 (2000)より引用

* 2 ELO: UCSB: P.Fini et al, Appl.Phys.Lett., vol 75, 1706(2000) より引用

* 3 PENDEO: Sony S.Tomiya et al, Appl.Phys.Lett., vol 77,636(2000) より引用

なお、上記実施例では、開口部の形状をストライプ状としたが、これ以外の種々の形状をとることができる。たとえば、ストライプ、矩形、円形、楕円形等の形状とすることができる。また、上記実施例では、開口部を基板全面に形成したが、基板の一部に形成してもよい。

【0049】

実施例7

図4は本実施例に係る半導体レーザの構造断面図である。用いたn-GaN基板41は、実施例1で作製した基板と同じ手法で作製したものをを用いた。但し、HVPE成長時にはnドーパントであるジクロルシランを同時に流しており、ドーピング濃度は 5×10^{17} 個/cm²のものを使用している。このn-GaN基板41のチルト角は90秒、ツイスト角が45秒であった。また電子移動度は $1000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

【0050】

n-GaN基板141上にSiドーブn型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ （シリコン濃度 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ $1.2 \mu\text{m}$ ）からなるn型クラッド層142、Siドーブn型GaN（シリコン濃度 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ $0.1 \mu\text{m}$ ）からなるn型光閉じ込め層143、 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ （厚さ4nm）井戸層とSiドーブ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ （シリコン濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 厚さ6nm）バリア層からなる多重量子井戸（MQW）層144（井戸数3個）、Mgドーブp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ からなるキャップ層145、Mgドーブp型GaN（Mg濃度 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ $0.1 \mu\text{m}$ ）からなるp型光閉じ込め層146、Mgドーブp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ （Mg濃度 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ $0.5 \mu\text{m}$ ）からなるp型クラッド層147、Mgドーブp型GaN（Mg濃度 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ $0.1 \mu\text{m}$ ）からなるp型コンタクト層148を順次成長させて、LD構造を形成する。レーザ構造は200HPaの減圧MOCVD装置で成長が行われ、Ga、Al、In材料はTMG、TMA、TMIを用いている。成長温度は、InGaNMQW活性層144では780℃であり、その他の層1においてははすべて1050℃で行った。ドライエッチングによりp型クラッド層147そしてp型コンタクト層148を含んだメサ型部分的に残した後、 SiO_2 絶縁膜149をつけ、メサ

部分の頭出しを露光技術により行い、リッジ構造（幅 $2\ \mu\text{m}$ ）を形成した。n型基板裏にはTi/AIからなるn電極150を形成し、pコンタクト上には、Ni/Auからなるp電極151を形成した。

【0051】

このデバイスを劈開により共振器（長さ $500\ \mu\text{m}$ ）を形成して、I-L特性を測定した。その結果、しきい値電流が $25\ \text{mA}$ （電流密度 $2.5\ \text{kA}/\text{cm}^2$ ）であり、スロープ効率は $1.1\ \text{W}/\text{A}$ であった。なお、本実施例では、基板として実施例1で作製したものをを用いたが、別の手法、例えば実施例2や3で用いた方法でも良く、基板である窒化物系半導体膜のツイスト角が50秒以下であり、またチルト角が100秒以下の特性を有するものであれば良い。

【0052】

比較例1

実施例7の比較例として、従来技術の項で記述したELO膜GaN基板を用い、LDを作製した。基板が異なること以外、デバイス構造は実施例7（図4）と同様である。本比較例で用いた基板のチルト角は180秒、ツイスト角は210秒であった。このデバイスも実施例4と同様、ヘキカイにより共振器（長さ $500\ \mu\text{m}$ ）を形成して、I-L特性を測定した。その結果、しきい値電流が $34\ \text{mA}$ （電流密度 $3.4\ \text{kA}/\text{cm}^2$ ）であり、スロープ効率は $0.8\ \text{W}/\text{A}$ であった。

【0053】

この結果から、本比較例のLDに比べて、実施例7のLDの方がしきい値電流もスロープ効率も向上していることが分かった。

【0054】

次に、実施例7における性能向上の原因は内部損失の低減によるものと考え、スロープ効率の共振器長依存性から内部損失を測定した。内部損失の測定方法については例えば末松安晴伊賀健一共著光ファイバ通信入門オーム社の詳しく記載されている。その結果、比較例1のLDの内部損失が $29\ \text{cm}^{-1}$ であるのに対し、実施例7のLDの内部損失は $10\ \text{cm}^{-1}$ であった。これは基板の結晶性を改善したため、内部損失が低減したものと考えられる。この内部損失低減はしきい値

電流やスロープ効率改善に大きく寄与し、高出力LDの動作電流を大幅に低減できる。この動作電流の低減は、素子寿命の長寿命化に大きく貢献する。

【0055】

実施例7および比較例1で言及した本発明の技術を用いてのレーザ諸特性の向上については内部損失の低減にあることを述べた。同時にX線評価からはチルト角ならびにツイスト角の減少が本発明により図られていることもすでに述べたとおりである。チルト角ならびにツイスト角の広がりGa_{0.49}N膜が僅かに方位がくもった微小な結晶の集合体であることを示すものである。特開平11-251253号公報では、基板の刃状転位の大幅な減少を達成することにより、レーザ特性が大幅に向上することを述べた、この特性向上は、刃状転位が原因となる小傾角粒界による活性層すなわち光導波路での光散乱による導波損失の減少によるものである。

【0056】

本発明における更なるレーザ特性の向上も、導波損失（内部損失）の向上、光散乱の更なる減少によってもたらされたものと考えられる。本発明によるチルト角やツイスト角の減少は、刃状転位が更に減少、従って小傾角粒界が減少したことにもよるが、むしろマスク開口部内で多くの転位ループが終端し、開口部より上の層に及ぶそれら転位の影響が減少したことにより実現されたものと考えられる。

【0057】

特開平11-251253号公報記載の技術においては、マスクの開口部より上の層で刃状転位が横方向に折れ曲がり、マスク開口部の上の層全面にはマスク面と平行に余剰な結晶層（通常、この単原子層をエクストラ・プレーンと呼ぶ。）が複雑に挿入されているものと予想される。この複雑に挿入された余剰な結晶層の上部に引き継がれて成長した結晶内には場所によって結晶面あるいは軸がチルトしたりツイストしたりした、いわゆるモザイク構造が形成されることとなる。

【0058】

一方、本発明によるものでは前記した余剰な結晶層の挿入はマスク開口部内で

起こり、ここで転位ループが閉じる。従って、前記したような余剰な結晶層の挿入もマスク開口部の微小な面積部分のみに限られている。従ってこの部分で結晶面の乱れがあればその上部全面に作られる結晶中にもチルトやツイストが継続されて入るものの、微小面積中での乱れは成長が進むに従い、グレインのサイズの程度に整理されて、その結果チルトやツイストは減少すると考えられる。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、チルト角およびツイスト角が著しく低減されたIII族窒化物半導体膜を得ることができ、このため、さらにその上に形成されるIII族窒化物半導体の結晶性を顕著に改善できる。したがって、この方法によって得られたIII族窒化物半導体膜を利用することにより、素子性能の大幅な改善を図ることができる。例えば半導体レーザの内部損失を低減し、動作電流を著しく下げ、これらの特性改善によって、素子寿命を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例を説明するための図である。

【図 2】

本発明の実施例を説明するための図である。

【図 3】

本発明の実施例を説明するための図である。

【図 4】

本発明の実施例を説明するための図である。

【図 5】

本発明の実施例を説明するための図である。

【図 6】

本発明の実施例を説明するための図である。

【図 7】

本発明に係る方法により作製された半導体レーザの概略構成図である。

【図 8】

従来のIII族窒化物半導体の成長方法を説明するための図である。

【図 9】

本発明に係るIII族窒化物半導体の成長方法の原理を説明するための図である

【符号の説明】

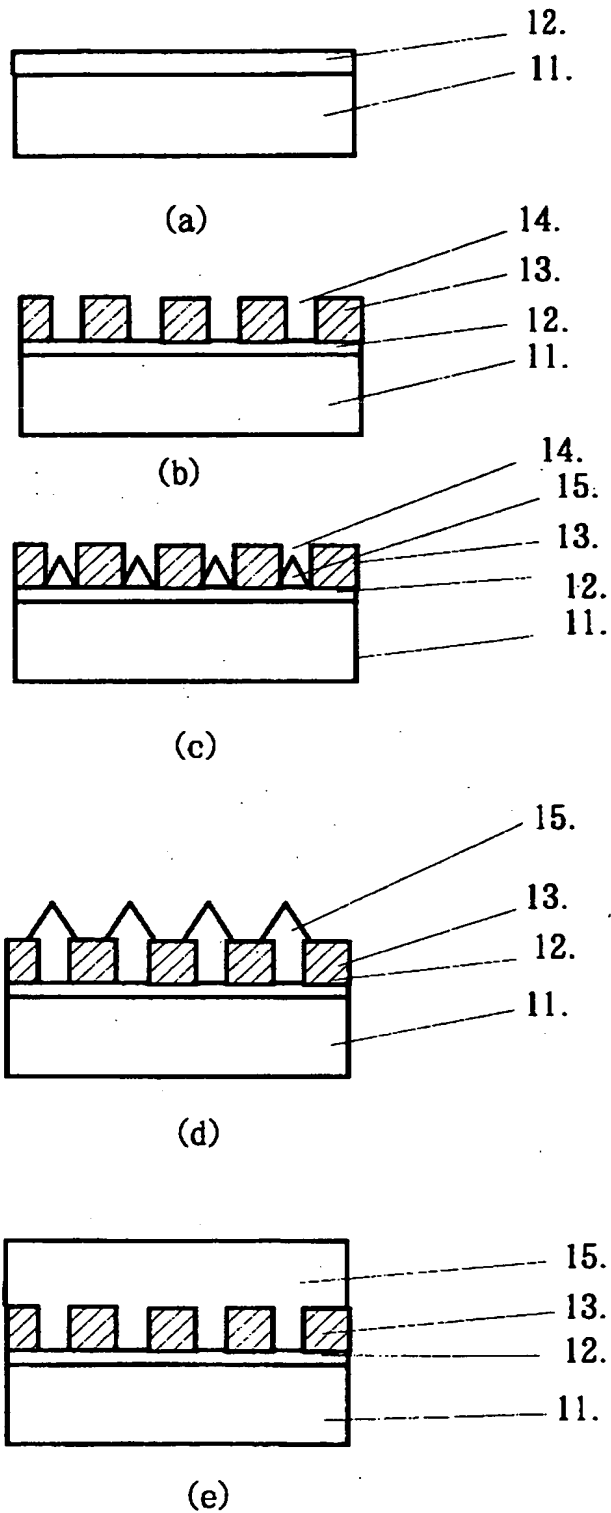
- 1 1 サファイア基板
- 1 2 GaN膜
- 1 3 マスク
- 1 4 成長領域
- 1 5 GaN膜
- 2 1 サファイア基板
- 2 2 マスク
- 2 3 成長領域
- 2 4 GaN膜
- 2 5 GaN膜
- 2 6 GaN膜
- 3 1 シリコン基板
- 3 2 AlN膜
- 3 3 SiO₂膜
- 3 5 開口部
- 3 6 側壁面
- 3 7 GaN膜
- 4 1 サファイア基板
- 4 2 GaN膜
- 4 3 SiO₂膜
- 4 4 SiN膜
- 4 5 開口部
- 4 7 GaN膜

- 5 1 サファイア基板
- 5 2 GaN膜
- 5 3 SiO₂膜
- 5 4 開口部
- 5 5 GaN膜
- 5 6 GaN膜
- 5 7 GaN膜
- 6 1 サファイア基板
- 6 2 GaN膜
- 6 3 SiO₂膜
- 6 4 開口部
- 6 5 GaN膜
- 1 4 1 低転位 n - GaN 基板
- 1 4 2 n 型クラッド層
- 1 4 3 n 型光閉じ込め層
- 1 4 4 MQW 活性層
- 1 4 5 p 型キャップ層
- 1 4 6 p 型光閉じ込め層
- 1 4 7 p 型クラッド層
- 1 4 8 p 型コンタクト層
- 1 4 9 SiO₂ 絶縁膜
- 1 5 0 n 電極
- 1 5 1 p 電極
- 1 1 1 サファイア基板
- 1 1 2 GaN 単膜
- 1 1 3 成長領域
- 1 1 4 マスク
- 1 1 5 GaN 膜

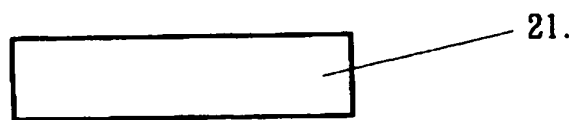
【書類名】

図面

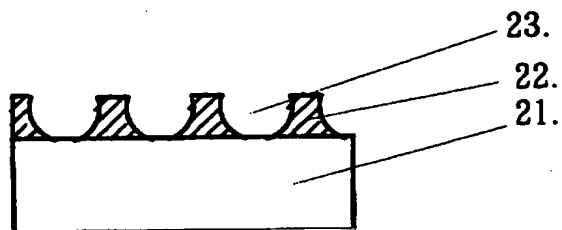
【図 1】



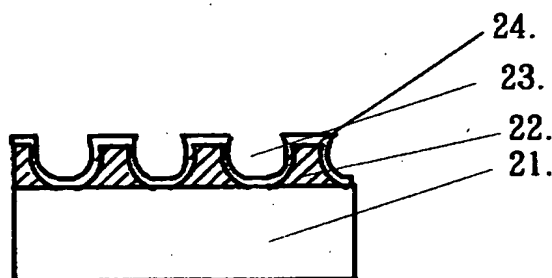
【図 2】



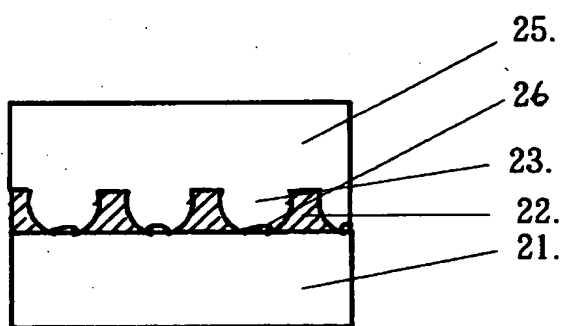
(a)



(b)

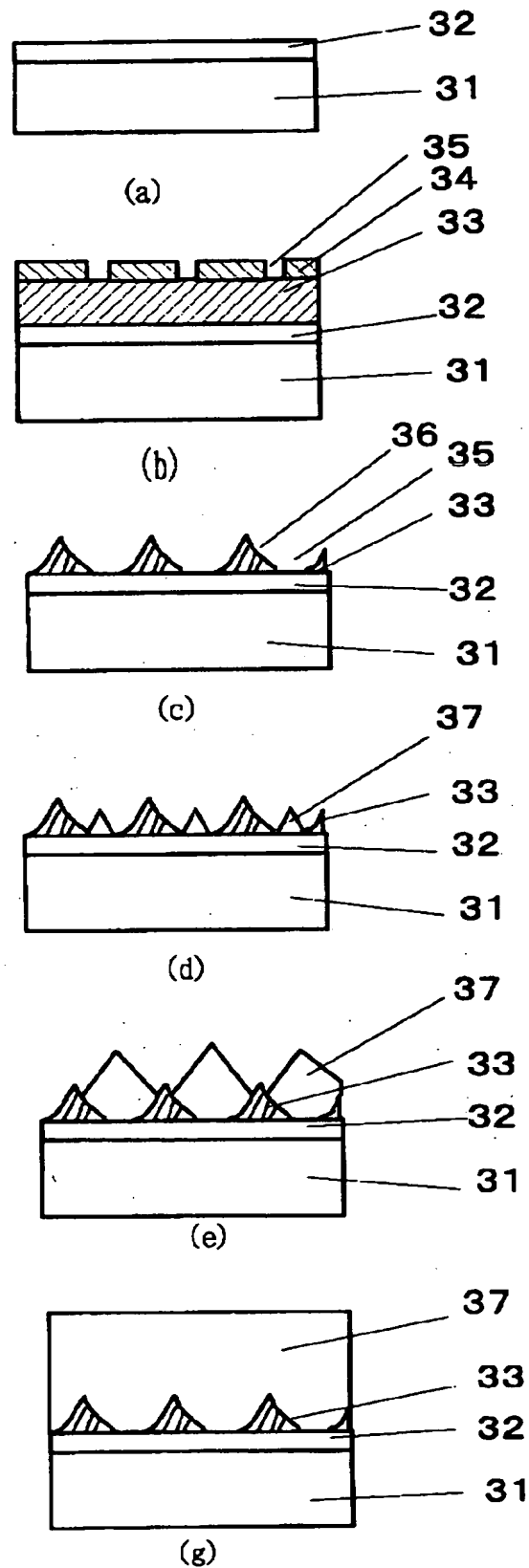


(c)

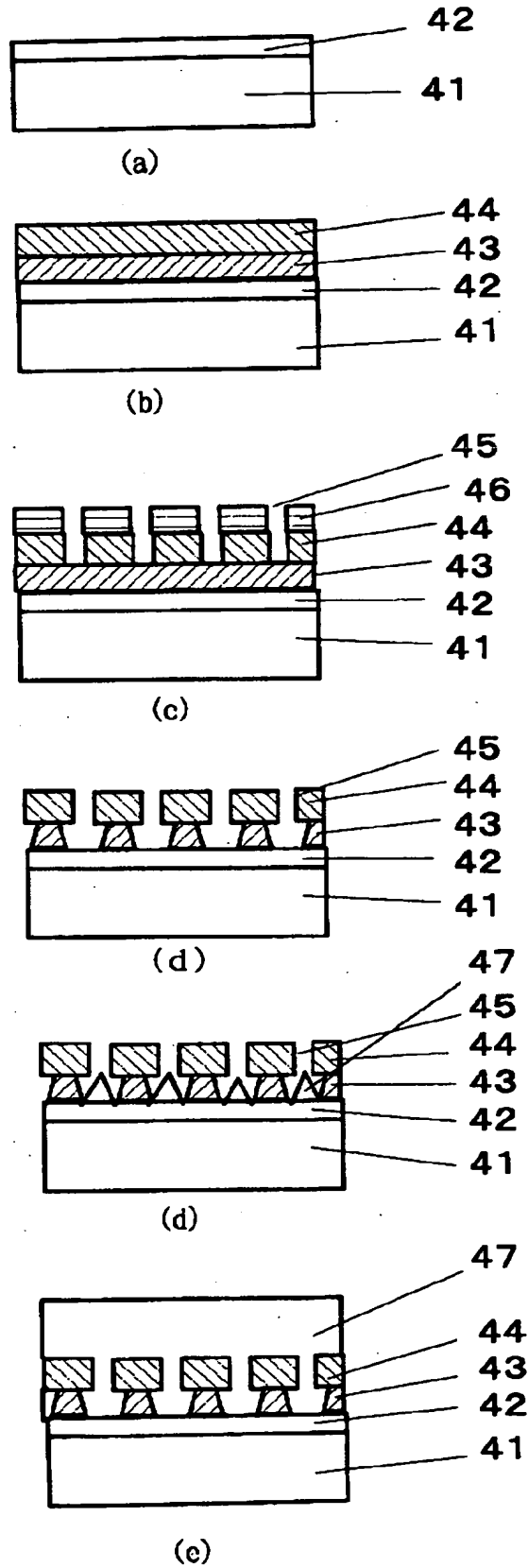


(d)

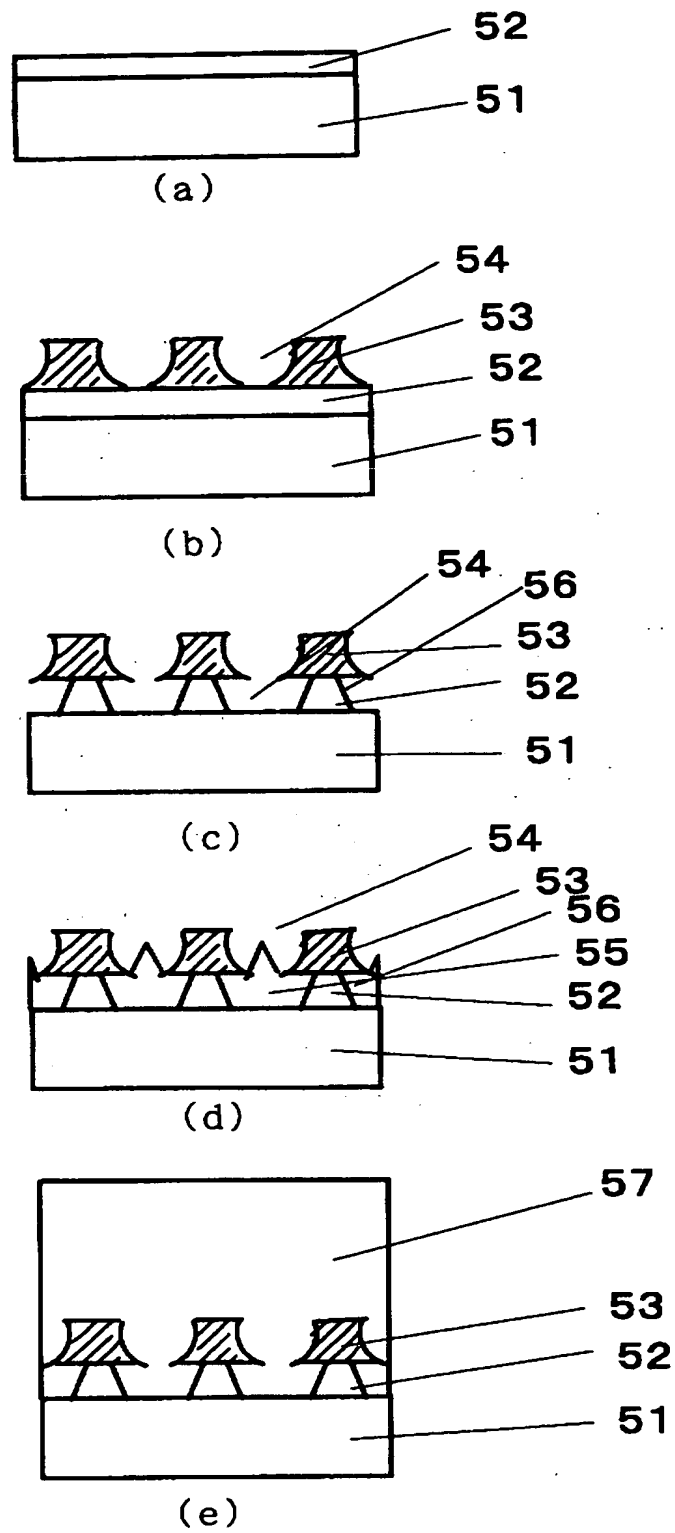
【図 3】



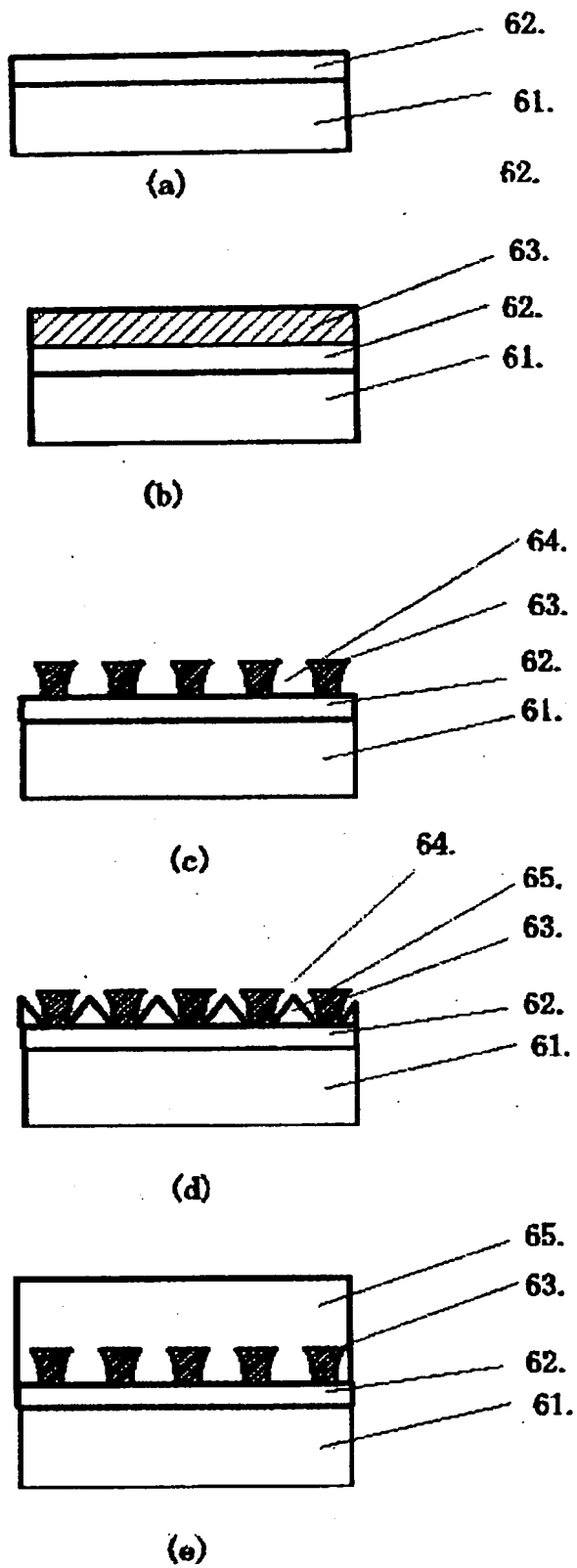
【図 4】



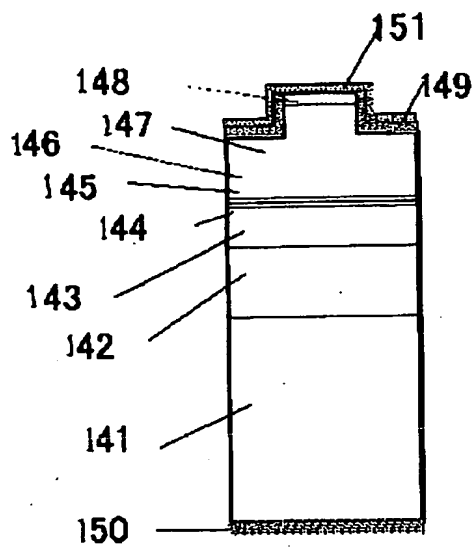
【図 5】



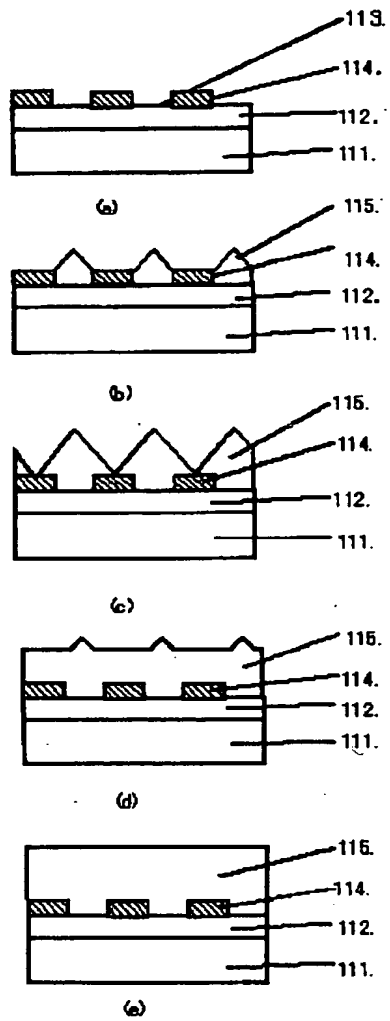
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】チルト角およびツイスト角が著しく低減されたIII族窒化物半導体膜を提供する。

【解決手段】GaN膜12形成後、SiO₂膜を形成する。これをストライプ状にパターニングし、開口部14を形成する。開口部14のストライプ方向は、GaN膜12の[11-20]方向に形成する。マスク13の厚みh、開口幅wは、 $h \geq (w/2) \tan \theta$ を満たすように設定する。その後、開口部を成長領域としてファセット構造を形成させながらIII族窒化物半導体をエピタキシャル成長させる。

【選択図】図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社